เคมีไฟฟ้า (Electrochemistry)

1.เลขออกซิเดชัน

เลขออกซิเดชันหรือสถานะออกซิเดชัน (Oxidation State) คือค่าประจุของแต่ละอะตอม (ถ้าถือว่าการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นอย่าง สมบูรณ์) ในโมเลกุล โดยมี**หลักการในการกำหนดเลขออกซิเดชันดังนี้**

- 1.เลขออกซิเดชันของธาตุอิสระมีค่าเป็น 0 เช่น Na, O2 และ P4
- 2.โลหะแอลคาไล (alkali metal = หมู่ IA) มีเลขออกซิเดชันเป็น +1

โลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (หมู่ IIA) มีเลขออกซิเดชันเป็น +2

- 3.H มีเลขออกชิเดชันเป็น +1 ยกเว้นเมื่อเป็นสารประกอบโลหะไฮไดรด์ เช่น NaH อะตอมของธาตุ H มีเลขออกชิเดชันเป็น -1
- 4.0 มีเลขออกซิเดชั้นเป็น -2 ยกเว้นในสารประกอบเปอร์ออกไซด์ (peroxide) และสารประกอบซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide)
 - สารประกอบเปอร์ออกไซด์ เช่น H2O2 อะตอมของธาตุ O มีเลขออกซิเดชันเป็น -1 และ
 - สารประกอบซูเปอร์ออกไซด์ เช่น Na2O อะตอมของธาตุ O มีเลขออกซิเดชันเป็น -1/2

5.เลขออกซิเดชันของไอออนอะตอมเดี่ยวมีค่าเท่ากับประจุของไอออนนั้น เช่น

- Na+ มีเลขออกซิเดชันเป็น +1
- O2- มีเลขออกซิเดชันเป็น -2

เลขออกซิเดชันของไอออนที่เป็นหมู่อะตอมมีผลรวมของเลขออกซิเดชันเท่ากับประจุของไอออนนั้น เช่น

– SO42- อะตอมของธาตุ S มีเลขออกซิเดชันเป็น +6 และอะตอมของธาตุ O มีเลขออกซิเดชันเป็น -2

6.ผลรวมของเลขออกซิเดชันของสารที่เป็นกลางทางไฟฟ้ามีค่าเป็น 0 เช่น

- NaCl อะตอมของธาตุ Na มีเลขออกซิเดชันเป็น +1 และ อะตอมของธาตุ Cl มีเลขออกซิเดชันเป็น -1 ส่วน
- HNO3 อะตอมของธาตุ H มีเลขออกซิเดชันเป็น +1 อะตอมของธาตุ N มีเลขออกซิเดชันเป็น +5 และอะตอมของธาตุ O มีเลข ออกซิเดชัน เป็น -2

ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า หรือปฏิกิริยารีดอกซ์

2.ปฏิกิริยารีดอกซ์

ปฏิกิริยารีดอกซ์ คือปฏิกิริยาเคมี ที่มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารตั้งต้นทำให้เลขออกซิเดชันมีการเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะทำให้ มีอะตอมของธาตุบางตัวสูญเสียหรือได้รับอิเล็กตรอน จะเรียกปฏิกิริยาที่เกิดการเสียอิเล็กตรอนว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และเรียกปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนว่า ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction)

<u>ตัวอย่าง</u> เมื่อนำแผ่นโลหะทองแดง (Cu) จุ่มลงในสารละลายของ AgNO3 พบว่าที่แผ่นโลหะ Cu มีของแข็งสีขาวปนเทามาเกาะอยู่ และเมื่อนำมาเคาะจะพบว่าโลหะ Cu เกิดการสึกกร่อน ส่วนสีของสารละลาย AgNO3 ก็จะเปลี่ยนจากใส่ไม่มีสีเป็นสีฟ้า

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้อธิบายได้ว่าการที่โลหะทองแดงเกิด การสึกกร่อนเป็นเพราะโลหะทองแดง(Cu) เกิดการเสีย อิเล็กตรอนกลายเป็น Cu2+ ซึ่งมีสีฟ้าและเมื่อ Ag+ รับอิเล็กตรอนเข้ามาจะกลายเป็น Ag (โลหะเงิน) มาเกาะอยู่ที่แผ่นโลหะทองแดง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เขียนในรูปสมการได้ดังนี้

$$Ag+(aq) + e- \otimes Ag(s)$$

O e- ที่ถ่ายเทต้องเท่ากัน \สมการเคมีที่เกิดขึ้นที่แท้จริงต้องเป็น

$$2Ag+(aq) + 2e-$$
® $2Ag(s)$

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละสมการเรียกว่าครึ่งปฏิกิริยา ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาถ่ายเท e- จะเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ก็ต่อเมื่อต้องนำครึ่ง ปฏิกิริยาทั้งสองมารวมกัน เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$Cu(s) + Ag+(aq) \otimes Cu2+(aq) + 2Ag(s)$$
 ¬ Redox Reaction

สรุปได้ว่าการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะต้องประกอบไปด้วย

j สารที่ให้ e- เรียกว่าตัวรีดิวซ์ Þ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction)

k สารที่รับ e- เรียกว่าตัวออกซีไดซ์ Þ เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction Reaction)

2.1 การดุลสมการรีดอกซ์

ปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน โดยมีทั้งเลขออกซิเดชันลดลงและเพิ่มขึ้น หรือเป็น ปฏิกิริยาที่มีการให้และรับอิเล็กตรอน (มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอน) ดังนั้น การดุลสมการของปฏิกิริยารีดอกซ์ จึงใช้ 2 วิธี คือ การใช้ เลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนแปลงไป และใช้การให้และรับอิเล็กตรอน (หรือ การใช้ครึ่งปฏิกิริยา)

การดุลสมการทั่วไป เป็นการทำจำนวนอะตอมของธาตุต่าง ๆ ของสารตั้งต้น เท่ากับจำนวนอะตอมของธาตุต่าง ๆ ของสาร ผลิตภัณฑ์ หรือทำจำนวนอะตอมของธาตุต่าง ๆ ทางซ้าย และขวาของสมการให้เท่ากัน สำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ นอกจากจะต้องทำ จำนวนอะตอมของธาตุต่าง ๆ ทางซ้ายและขวาให้เท่ากัน ยังต้องทำเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนแปลงไปให้เท่ากัน หรือต้องทำจำนวน อิเล็กตรอนที่ให้และรับให้เท่ากัน และถ้าเป็นการดุลสมการไอออนิก ต้องทำจำนวนประจุทางซ้ายและขวาให้เท่ากันอีกด้วย

2.1.1 การดุลสมการรีดอกซ์โดยใช้เลขออกซิเดชัน

การดุลสมการรีดอกซ์โดยใช้วิธีเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนแปลง (The Oxidation Number Change Method) เป็นการดุล สมการของปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยทำเลขออกซิเดชันที่ลดลงเท่ากับเลขออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น แล้วทำจำนวนอะตอมของธาตุต่าง ๆ ทาง ซ้ายและทางขวาให้เท่ากัน แต่ถ้าเป็นสมการไอออนิกต้องทำค่าประจุรวมทางซ้าย และทางขวาให้เท่ากันด้วย หลักทั่วไปของการดุลสมการรีดอกซ์โดยวิธีเลขออกซิเดชันที่เปลี่ยนแปลง ดังนี้

- 1. เขียนสมการของปฏิกิริยาที่ยังไม่คุล แสดงเลขออกชิเดชันของธาตุที่เปลี่ยนแปลงไป และ แสดงเลขออกชิเดชันที่เพิ่มขึ้น และลดลงไว้ข้างล่าง โดยคิดต่อสารตั้งต้นที่เป็นตัวออกชิไดส์หรือตัวรีดิวช์นั้น 1 โมเลกุล
 - 2. ทำเลขออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้นและลดลงให้เท่ากัน ด้วยกาคูณไขว้สลับค่าเลขออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้นและลดลงนั้น

- 3. ทำจำนวนอะตอมของธาตุมี่เปลี่ยนเลขออกซิเดชัน ทั้งซ้ายและทางขวาให้เท่ากัน
- 4. ดุลจำนวนอะตอมของธาตุอื่น ๆ ที่ไม่เปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันให้เท่ากัน ถ้ามี H2O (H และ O ไม่เปลี่ยนแปลง เลขออกซิเดชัน) รวมอยู่ด้วยให้ดุลเป็นอันดับสุดท้าย และในการดุล H2O ให้ทำจำนวนอะตอม H ซ้ายและขวาให้เท่ากัน
 - 5. สำหรับสมการไอออนิก เมื่อดุลถึงขั้นที่ 3 ให้ดุประจุทั้งทางซ้ายและขวาให้เท่ากันแล้วจึงดุลขั้นที่ 4 ต่อ ไป
 - 6. สมการที่ดุลแล้ว ต้องทำเลขสัมประสิทธิ์ข้างหน้าของสารทุกชนิดเป็นตัวเลขอย่างต่ำ

2.1.2 การดุลสมการรีดอกซ์โดยใช้ครึ่งปฏิกิริยา

การดุลสมการรีดอกซ์โดยใช้วิธีการครึ่งปฏิกิริยา (Half reaction Method) หรือ วิธีการไอออน – อิเล็กตรอน (Ion-electron Method) เป็นวิธีที่ดุลสมการด้วยการทำจำนวนอิเล็กตรอนที่ให้และรับให้เท่ากัน สมการที่จะดุลด้วยวิธีนี้ต้องเป็น สมการไอออนิก ถ้าไม่เป็นสมการไอออนิกต้องเปลี่ยนเป็นสมการไอออนิกก่อน แล้วจึงดุลได้

หลักการดุลสมการโดยใช้วิธีการครึ่งปฏิกิริยา

ใช้การเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของธาตุ แบ่งส่วนที่ถูกออกซิไดส์ และถูกรีดิวซ์ เขียนโครงครึ่งปฏิกิริยาไอออนิกสุทธิ 2 โครง โดยโครง หนึ่งเป็นส่วนที่ถูกออกซิไดส์ และอีกส่วนหนึ่งถูกรีดิวซ์ ดุลแต่ละครึ่งปฏิกิริยาที่แยกได้

- กุลอะตอมของธาตุที่ถูกออกซิไดซ์ และที่ถูกรีดิวซ์ ทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ยกเว้น O และ H ยังไม่คุล
 กุลธาตุออกซิเจนด้วยการเติมน้ำ (H2O) เติม H2O ลงข้าวที่มีออกซิเจนน้อยกว่า
- 3. ในปฏิกิริยาที่เป็นกรดเติม H+ ลงในข้างที่มีไฮโดรเจนน้อยกว่าของสมการ เพื่อดุลอะตอมของ H
- 4. เติมจำนวนอิเล็กตรอนลงในข้างที่มีประจุมาก จำนวนอิเล็กตรอนที่เติมลงไปเท่ากับผลต่างระหว่างประจุรวมทั้ง
- 5. สำหรับปฏิกิริยาที่เป็นเบสเมื่อดุลถึงขึ้นนี้ถ้าในสมการมี H+ เกิดขึ้นไม่ว่าอยู่ทางข้างซ้ายหรือขวาให้ทำลาย H+ ทั้งหมดด้วยการบวก OH+ เข้าไปในสมการทั้งข้างซ้ายและขวาด้วยจำนวนเท่ากับจำนวน H+ นั้น เพื่อสะเทินกรด (H+) ทั้งหมด ด้วย OH– จะได้สมการของครึ่งปฏิกิริยาแบบรีดักชันหรือแบบออกซิเดชันที่ดุลแล้ว ทำจำนวนอิเล็กตรอนในสมการของปฏิกิริยา ออกซิเดชัน และรีดักชันให้เท่ากันแล้วนำสมการทั้งหมดมาบวก อิเล็กตรอนหักล้างหมดไป จะได้สมการของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ดุลแล้ว ตามต้องการ ตรวจนับ จำนวนอะตอมของธาตุแต่ละธาตุเท่ากัน และประจุรวมข้างซ้ายเท่ากับประจุรวมข้างขวาแสดงสมการสุทธิดุล

3.เซลล์กัลวานิก

2 ข้าง

- 1. เซลล์กัลวานิก (Galvanic cell) คือ เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า เกิดจากสารเคมีทำปฏิกิริยากันในเซลล์ แล้วเกิดกระแสไฟฟ้า เช่น ถ่านไฟฉาย เซลล์แอลคาไลน์ เซลล์ปรอท เซลล์เงิน แบตเตอรี ขั้วไฟฟ้า มี 2 ชนิด
 - 1. ชั่วว่องไว (Active electrode) ได้แก่ ชั่วโลหะทั่วไป เช่น Zn Cu Pb ชั่วพวกนี้บางโอกาสจะมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาด้วย
- 2. ขั้วเฉื่อย (Inert electrode) คือ ขั้วที่ไม่มีส่วนร่วมใดๆ ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น Pt C(แกรไฟต์) ในเซลล์ไฟฟ้าปกติ จะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วเสมอ ดังนี้
 - 1. ขั้วแอโนด (Anode) คือ ขั้วที่เกิดออกซิเดชัน
- 2. ขั้วแคโทด (Cathode) คือ ขั้วที่เกิดรีดักชั้น การเขียนแผนภาพของเซลล์กัลวานิกมีหลักดังนี้

- เขียนครึ่งเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไว้ทางซ้ายมือ โดยเขียนขั้วไฟฟ้าไว้ทางซ้ายสุด ตามด้วยไอออนในสารละลาย และ ใช้เส้นเดี่ยว / ขีดคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออนในสารละลาย เช่น Zn(s)/Zn2+(aq)
- 2. เขียนครึ่งเซลล์เซลล์ที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันไว้ทางขวามือ โดยเขียนไอออนในสารละลายก่อน ตามด้วยขั้วไฟฟ้าไว้ทางขวาสุด และใช้เส้นเดี่ยว / ขีดคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับไอออนในสารละลาย เช่น Cu2+(aq)/Cu(s)
- 3. สำหรับครึ่งเซลล์ที่ประกอบด้วยโลหะกับแก๊ส ใช้เส้นเดี่ยว / ขีดคั่นระหว่างขั้วไฟฟ้ากับแก๊สและระหว่างไอออนใน สารละลาย เช่น Pt(s)/H2(g,1 atm)/H+(aq)
 - 4. เขียนเส้นคู่ขนาน // แทนสะพานไอออนกั้นระหว่างครึ่งเซลล์ทั้งสอง เช่น Zn(s)/Zn2+(aq)// Cu2+(aq)/Cu(s)
 Pt(s)/H2(g,1 atm)/H+(1 mol/dm3)// Cu2+(1 mol/dm3)/Cu(s)
 - 5. สำหรับครึ่งเซลล์ที่มีสารสถานะเดียวกันมากกว่าหนึ่งชนิด ให้ใช้เครื่องหมายจุลภาคคั่นระหว่างไอออนทั้งสอง เช่น
 Fe(s)/Fe2+(aq),Fe3+(aq)// Cu2+(aq)/Cu(s)

4.ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°)

ครึ่งเชลล์มาตรฐานที่ใช้เปรียบเทียบความสามารถในการให้รับ e- ของครึ่งเชลล์ต่างๆ จะใช้ครึ่งเชลล์ไฮโดรเจนเขียนแทนด้วย

Pt(s) | H2(1atm) | H+(1M) และกำหนดให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของไฮโดรเจนที่สภาวะมาตรฐาน(25°C,1atm) มีค่าเท่ากับศูนย์โวลต์

การวัดค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ของเซลล์ไฟฟ้าใดๆ ทำได้โดยการนำครึ่งเซลล์มาตรฐานไฮโดรเจนต่อกับครึ่งเซลล์ที่สนใจ และขั้ว

ไฟฟ้าจะต้องจุ่มอยู่ในสารละลายเข้มข้น 1 Molarโดย E°Cell = E°คาโทด - E°อาโนด

ข้อควรทราบเกี่ยวกับค่า E°

¬ ถ้ามีการกลับสมการ Þ ค่า E° จะเท่าเดิม แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม
 k ถ้ามีการคูณสมการด้วยตัวเลขใดๆ Þ ค่า E° จะเท่าเดิม ไม่เปลี่ยนแปลง
 ® ค่า E°reduction ยิ่งมาก แสดงว่าสารนั้นยิ่งรับ e− ได้ดี (แนวโน้มความเป็นตัวออกซิไดซ์มากขึ้น)
 ค่า E°reduction ยิ่งต่ำ แสดงว่าสารนั้นยิ่งให้ e− ได้ดี (แนวโน้มความเป็นตัวรีดิวซ์มากขึ้น)
 Þ โดยทั่วไปเมื่อกล่าวถึง E° หากไม่มีการระบุว่าเป็น E°reduction หรือ E°oxidation ให้ถือว่าเป็น E°reduction

ประโยชน์ของค่า E°reduction

¬ ใช้เปรียบเทียบความสามารถในการเป็นตัวรีดิวซ์และตัวออกซิไดซ์

Ä สารที่ให้ e– ได้ดี E° ต่ำ , สารที่รับ e– ได้ดี E° สูง

k ใช้คำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์และครึ่งเซลล์ อาศัยหลัก Þ E°Cell = E°คาโนด – E°อาโนด Ü DE°

= E°ขั้วบวก – E°ขั้วลบ

ประโยชน์ของค่า E°Cell

ตัวอย่างการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของครึ่งเซลล์

เมื่อนำครึ่งเซลล์ของ Ag | Ag+ ต่อกับครึ่งเซลล์ของ Pt | H2 | H+ พบว่าเข็มของโวลต์มิเตอร์เบนหาขั้ว Ag
และอ่านค่าได้ 0.80 Volt ให้หาค่า E° ของ Ag+ + e- ® Ag
ทำ จากการที่เข็มโวลต์เบนเข้าหาขั้ว Ag

$$0.80 = -0$$

นั่นหมายความว่า Þ Ag+ + e- ® Ag E° = 0.80 Volt

#

#

#

ตัวอย่างการคำนวณศักย์ไฟฟ้าของเซลล์

เมื่อนำครึ่งเซลล์ของ Fe | Fe2+ ต่อเข้ากับ Ni | Ni2+ ให้หาค่า E°Cell กำหนด Fe2+ + 2 e- ® Fe E° = - 0.41 Volt

Ni2+ + 2 e- R Ni $E^{\circ} = -0.23$ Volt

ทำ E°Cell = E°สูง - E° ต่ำ = - 0.23 - (- 0.41)

= 0.18 Volt

ให้พิจารณาว่าปฏิกิริยา 2Al(s) + 3Sn4+(aq) ® 2Al3+ + 3Sn2+ เกิดขึ้นได้หรือไม่

กำหนด Sn4++2e-B Sn2+ $E^{\circ}=-0.14$ Volt

ทำ วิธี 1 วิเคราะห์จากค่า E°

Ä > \ Al ให้ e- และ Sn4+ รับ e-

ปฏิกิริยาที่โจทย์ให้จึงเกิดขึ้นได้

วิธี 2 จาก E°Cell = E°สูง – E°ต่ำ

= -0.14 - (-1.66) Volt

= 0.82 Volt

จากค่า E°Cell เป็นบวก แสดงว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ Sn4+ ต้องรับ e- และ Al ต้องให้ e-

ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่โจทย์ให้ \ ปฏิกิริยาที่โจทย์ให้จึงเกิดขึ้นได้

5. อิเล็กโตรลิซิส (Electrolysis)

Ä ปฏิกิริยาใดที่เกิดขึ้นไม่ได้ เช่น Cu(s) + Zn2+(aq) ® Cu2+(aq) + Zn(s) หากต้องการทำให้เกิดปฏิกิริยาก็สามารถทำได้ โดยผ่านพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก ซึ่งปฏิกิริยาที่ได้จากการแยกสลายด้วยด้วยไฟฟ้านี้มีชื่อเรียกว่าอิเล็กโตรลิซิส (Electrolysis) ส่วนประกอบที่สำคัญของ Elctrolytic Cell

1.แหล่งพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก

2.ขั้วไฟฟ้า

3.สารละลายอิเล็กโตรไลท์

ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

สารที่ให้ e- แก่ขั้วบวก เกิดปฏิกิริยา Oxidation ® ขั้วแอโนด

สารที่รับ e- จากขั้วลบ เกิดปฏิกิริยา Reduction ® ขั้วคาโทด